

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-112093

(P2000-112093A)

(43)公開日 平成12年4月21日 (2000.4.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 C 7/38  
7/388  
7/392

識別記号

F I

G 0 3 C 7/38  
7/388  
7/392

テマコード(参考)

A

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 26 頁)

(21)出願番号 特願平11-261931

(22)出願日 平成11年9月16日 (1999.9.16)

(31)優先権主張番号 19843057.4

(32)優先日 平成10年9月19日 (1998.9.19)

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 390023618

AGFA-GEVAERT AKTIEN  
GESELLSCHAFT  
ドイツ連邦共和国デ-51373レーフエルク  
ーゼン・カイザービルヘルム-アレー  
(番地なし)

(72)発明者 イエルク・ハーゲマン

ドイツ51061ケルン・ネアンダーベーク1  
ア-

(74)代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉 (外1名)

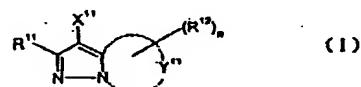
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カラー写真材料

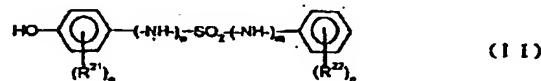
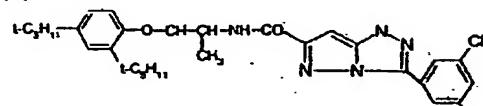
(57)【要約】 (修正有)

【課題】 光安定性が向上しており、同時に熱安定性を示すピラゾロアゾールシアンカプラーを含有するカラー写真材料の提供。

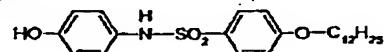
【解決手段】 スペクトルの赤領域に対して増感されているハロゲン化銀乳剤層を含有し、式(I)の化合物ならびに式(II)の化合物を含有しているカラー写真材料は、向上した光安定性により傑出している。



例えば

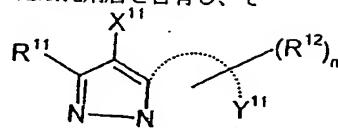


例えば



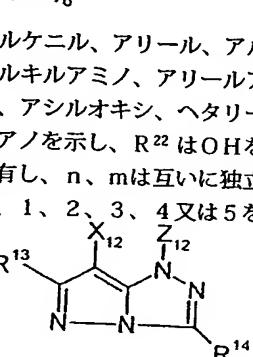
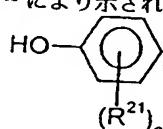
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スペクトルの赤領域に対して増感されている少なくとも1つのハロゲン化銀乳剤層を含有し、そ



(I)

【式中、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は互いに独立して電子一吸引性基を示し、X<sup>11</sup>はH又は現像薬酸化生成物と反応すると分離可能な基を示し、Y<sup>11</sup>は窒素性複素環を完成するための基を示し、但しR<sup>12</sup>により示される基は該複素環の炭



【式中、R<sup>21</sup>はアルキル、アルケニル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アシル、アシルアミノ、アシルオキシ、ヘタリール、ハロゲン、ニトロ又はシアノを示し、R<sup>22</sup>はOHを示すか又はR<sup>21</sup>と同じ意味を有し、n、mは互いに独立して0又は1を示し、oは0、1、2、3、4又は5を

の層がそれと関連して少なくとも1種の式(I)  
【化1】

10 素原子に結合しており、nは1又は2を示す]の化合物  
ならびに少なくとも1種の式(II)  
【化2】



(II)

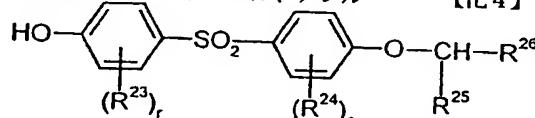
示し、但し化合物は合計で少なくとも16個のC原子を含有する]の化合物を含有するカラー写真材料。

20 【請求項2】式(I)の化合物が下記に示す式(I-A)  
【化3】

(I-A)

【式中、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は互いに独立してR<sup>11</sup>又はR<sup>12</sup>の意味を有し、X<sub>12</sub>はX<sub>11</sub>の意味を有し、Z<sub>12</sub>はH又は置換基を示す]の化合物を含んでなることを特徴とする請求項1に記載のカラー写真材料。

【請求項3】式(II)の化合物において、R<sup>21</sup>がアルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、アシル、アシル



【式中、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>は互いに独立してアルキル、アシル、アシルアミノ、アルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロを示し、R<sup>25</sup>はH又はアルキルを示し、R<sup>26</sup>はH、アルキル又はアシルを示し、r、sは互いに独立して0、1又は2を示す]の化合物を含んでなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載のカラー写真材料。

【請求項5】式(I)の化合物を写真記録材料のm<sup>2</sup>当たり50～500mgの量で含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1つに記載のカラー写真材料。

【請求項6】式(II)の化合物が式(I)の化合物に対して20:1～1:10の重量比で存在することを

30 アミノ、アシルオキシ、ヒドロキシ又はハロゲンを示し、n、mが互いに独立して0又は1を示し、oが0、1又は2を示し、pが0、1、2又は3を示すことを特徴とする請求項1又は2に記載のカラー写真材料。

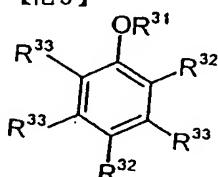
【請求項4】式(II)の化合物が式(II-A)  
【化4】

(II-A)

40 特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載のカラー写真材料。

【請求項7】式(III)

【化5】



(III)

【式中、R<sup>31</sup>はH、アルキル、アルケニル、アリール又はアシルを示し、R<sup>32</sup>はH、アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルアミノ、アルキルアミノ、アリ

ルアミノ、ヒドロキシ又はヘタリールを示し、R<sup>33</sup>はH、アルキル、アルケニル、アリール、アシル又は塩素を示し、ここで2つもしくはそれ以上の残基R<sup>32</sup>及びR<sup>33</sup>は同一であるか又は異なることができる】の化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1つに記載のカラー写真材料。

【請求項8】 式(I)及び(II)の化合物が赤一増感ハロゲン化銀乳剤層中に又は赤一増感ハロゲン化銀乳剤層に直接隣接して存在することを特徴とする請求項1～7のいずれか1つに記載のカラー写真材料。

【請求項9】 式(I)及び(II)の化合物が同じ層中で用いられることを特徴とする請求項1～7のいずれか1つに記載のカラー写真材料。

【請求項10】 式(I)、(II)及び(III)の化合物が同じ層中に存在することを特徴とする請求項1～7のいずれか1つに記載のカラー写真材料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

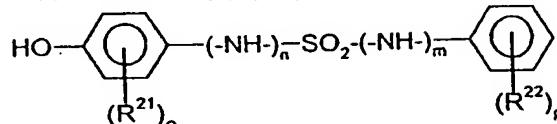
【発明の属する技術分野】 本発明は、乳化されたピラゾロアゾールの群からの複素環式シアンカプラー及びある種のカプラー溶剤を含有するカラー写真材料に関する。

##### 【0002】

【従来の技術及びその課題】 カラー現像により、すなわち画像を用いて露出されたハロゲン化銀乳剤層を適したカラーかプラーの存在下で適したカラー現像物質、いわゆるカラー現像薬を用いて現像することによりカラー写真画像を作製することは既知であり、この場合銀画像と一致して作られる現像薬物質の酸化生成物がカラーかプラーと反応して色素画像を形成する。

【0003】 シアン成分カラー画像の作製のために、ナフトール性又はフェノール性シアンカプラーが通常用いられる。後者は、比較的好ましい吸収(約660nmにおける)及びカラー現像されるとそれから作製される画像色素の比較的高い暗所保存安定性の故に、これまでカラー写真プリント材料において好まれてきた。

【0004】 しかしながら、通常のピバロイルアセトアニリドイエローカプラー及びピラゾロトリアゾールマゼ



【式中、R<sup>21</sup>はアルキル、アルケニル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アシル、アシルアミノ、アシルオキシ、ヘタリール、ハロゲン、ニトロ又はシアノを示し、R<sup>22</sup>はOHを示すか又はR<sup>21</sup>と同じ意味を有し、n、mは互いに独立して0又は1を示し、oは0、1、2、3、4又は5を示し、但し化合物は合計で少なくとも16個のC原子を含有する】の化合物を含有するカラー写真材料を提供する。

ンタカプラーから作製される画像色素と比較すると、暗所保存安定性は不十分である。さらに、フェノール性シアン色素は比較的大きな半値幅を有し、それはスペクトルの緑領域における明白な望ましくない吸収を生ずる。

【0005】 これらの欠点を除くために、中でもE P 717 315において、特定の置換されたピラゾロアゾールをシアンカプラーとして用いることが提案された。しかしながら、通常のカプラー溶剤中で、これらのカプラーから作られる色素は吸収フランク(absorption flank)の短波長方向への望ましくないシフトを示す。過度に低い光安定性はもう1つの欠点である。

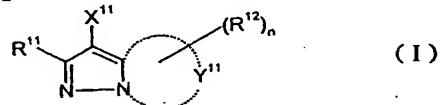
【0006】 本発明の目的は、向上した光安定性により傑出しておらず、同時に熱安定性を示すピラゾロアゾールシアンカプラーを含有するカラー写真材料を提供することであった。さらに別の目的は、既知の先行技術の材料と比較して明白に向上している色再現を有するシアンカプラーを提供することであった。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、スペクトルの赤領域に対して増感されている少なくとも1つのハロゲン化銀乳剤層を含有し、その層がそれと関連して少なくとも1種の式(I)

##### 【0008】

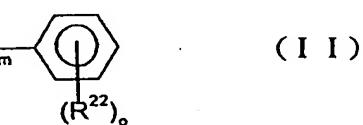
##### 【化6】



【式中、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は互いに独立して電子一吸引性基を示し、X<sup>11</sup>はH又は現像薬酸化生成物と反応すると分離可能な基を示し、Y<sup>11</sup>は窒素性複素環を完成するための基を示し、但しR<sup>12</sup>により示される基は該複素環の炭素原子に結合しており、nは1又は2を示す】の化合物ならびに少なくとも1種の式(II)

##### 【0009】

##### 【化7】



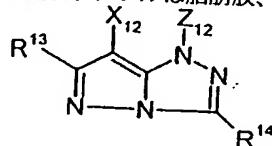
【0010】 本発明の目的の場合、アルキルは線状もしくは分枝鎖状、直鎖状もしくは環状の、置換もしくは非置換炭化水素基を意味すると理解されるべきであり、好ましくはアルキル基は1～32個のC原子を有する。考慮され得る開鎖状アルキル基は特にメチル、エチル、n-ブロピル、n-ブチル、n-オクチル、n-ドデシル、n-ヘキサデシル及びn-オクタデシルであり、分枝鎖状アルキル残基は特に2-ヘキシルデシル、2-オクチルドデシル及び2-エチルヘキシル残基である。

好ましいシクルアルキル基はシクロヘキシル、特に4-*t*-ブチルシクロヘキシル、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルシクロヘキシルである。本発明の目的の場合、アルケニルは線状もしくは分枝鎖状の、環状もしくは直鎖状の、置換もしくは非置換不飽和炭化水素残基、例えばエテニル、2-プロペニル、イソプロペニル及びオレインを意味すると理解されるべきである。本発明の目的の場合、アリールは芳香族炭化水素を意味すると理解されるべきであり、ここでフェニル又はナフチルが好ましい。これらは置換もしくは非置換の両方であり得る。本発明の目的の場合、ヘタリールは少なくとも1つの複素原子を含有する芳香族系を意味すると理解されるべきである。これらは好ましくは5-もしくは6-員環系も含み、それは単環式環系のみでなく縮合環系として存在することができる。この場合環系は置換もしくは非置換環系の両方であり得る。ここで特に考慮され得る複素原子はN、S及びOである。1つの環系が好ましくは1～3個の複素原子を有することができ、この場合複素原子は同一であるか又は異なっていることができる。縮合環系の場合、2つ又はそれより多い同一もしくは異なる複素環式系が縮合していることができ、同様にヘタリールとアリーレンが縮合していることができる (as well as hetaryl with arylene)。典型的な例は：ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、3, 4-オキサジアゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、イミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、特にフラン、ピロール、チオフェン及びインドールである。

【0011】本発明の目的の場合、アルコキシはR'が上記の定義に従うアルキル残基を示す式OR'の残基を意味すると理解されるべきである。

【0012】本発明の目的の場合、アリールオキシはR"が上記の定義に従うアリール残基を示す式OR"の型の残基を意味すると理解されるべきである。

【0013】本発明の目的の場合、アシルは脂肪族、オ



【式中、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は互いに独立してR<sup>11</sup>又はR<sup>12</sup>の意味を有し、X<sup>12</sup>はX<sup>11</sup>の意味を有し、Z<sup>12</sup>はH又は置換基を示す】の化合物である。

【0019】式(I)の化合物において、R<sup>21</sup>は好ましくはアルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、アシル、アシルアミノ、アシルオキシ、ヒドロキシ又はハロ

レフィン性もしくは芳香族カルボン酸、炭酸、カルバミン酸、スルホン酸、アミドスルホン酸、スルフィン酸、リン酸、ホスホン酸又はホスホナスアシッド (phosphorous acid) 残基を意味すると理解されるべきである。

【0014】本発明の目的の場合、考慮され得る置換基はアリール、アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アシル、アシルオキシ、アシルアミノ、ヘタリール、アルキニル、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、スルホ及びハロゲン、好ましくはフッ素、塩素もしくは臭素である。

【0015】本発明の目的の場合、電子吸引性基は、場合により置換されていることができるカルボキシ、カルバモイル、アシルオキシ、オキシカルボニル、ハロゲン化アルコキシ、ハロゲン化アリールオキシ、アリールオキシ、アシル、スルホニル、スルフィニル、スルホニルオキシ、スルホニルメチル、スルファモイル、テトラゾリル、ピロリル、ホスホニル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、シアノ、アルキルスルホニルメチル、アリールスルホニルメチル又はニトロ基、ならびにハロゲン原子である。

【0016】分離可能な基X<sub>11</sub>はハロゲン、例えば塩素、N-結合しており、場合により置換されていることができるN-複素芳香族化合物、例えばピラゾール、イミダゾール、トリアゾール又は非-芳香族複素環式化合物、例えばヒダントイン類、オキサゾリジンジオン類、S-結合している脂肪族もしくは芳香族メルカプタン、例えばメルカプトプロピオン酸、2-アシルアミノフェニルメルカプタン又はO-結合している脂肪族もしくは芳香族ヒドロキシ化合物、例えばエチレングリコール、p-アリル酸エチルエステルを含むことができる。

【0017】好適に用いられる式(I)の化合物は式(I-A)

【0018】

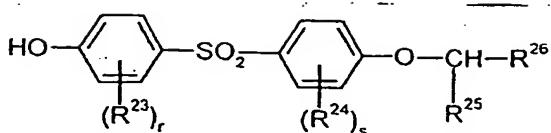
【化8】

(I-A)

ゲンを示し、n及びmは好ましくは0又は1を示し、但し n及びmは同時に1ではなく、0は0、1又は2を示し、pは0、1、2又は3を示す。特に好ましい式(I)の化合物は式(I-A)

【0020】

【化9】



(I I - A)

〔式中、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>は互いに独立してアルキル、アシル、アシルアミノ、アルコキシ、ハロゲン、シアノ又はニトロを示し、R<sup>25</sup>はH又はアルキルを示し、R<sup>26</sup>はH、アルキル又はアシルを示し、r、sは互いに独立して0、1又は2を示す〕の化合物である。

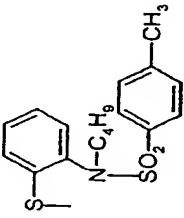
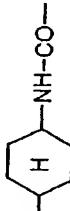
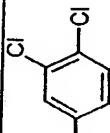
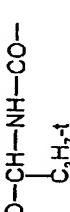
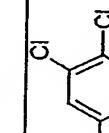
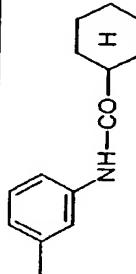
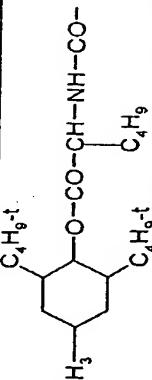
【0021】下記の表1にいくつかの特に好ましい式

(I) 又は(I-A)の化合物を例として挙げる。

【0022】

【表1】

	Z <sup>12</sup>	H	H	H	H	H	H	H
	X <sup>12</sup>	H						
	R <sup>14</sup>							
I-1								
I-2								
I-3								
I-4								
I-5								
I-6								

	R13	R14	X12	Z12
I-7	$C_{12}H_{25}SO_2C_3H_6NH-CO-$	$-CF_3$		H
I-8	$C_{13}H_{27}OOC-$ 		H	H
I-9	$C_{18}H_{37}OOC-$ 		H	H
I-10	$C_{18}H_{37}NH-SO_2-$		H	H
I-11				$\cdot CN$

11

12

40

【表4】

〔0025〕

	R13	R14	X12	Z12
			-S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	H
I-16	-CN			H
I-17				H
I-18				H
I-19				H
I-20				H

本発明に従う特に好ましい式 (II) 又は (II-A) のいくつかの例を下記に挙げる。

【0026】本発明に従う式 (II) の化合物の例は次

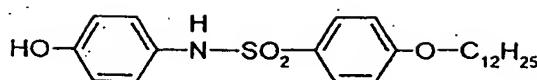
のとおりである。

【0027】

【化10】

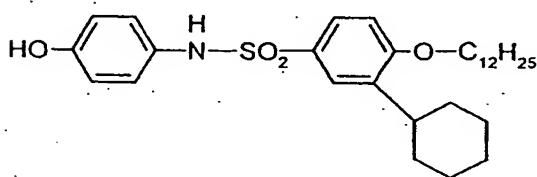
15

II-1

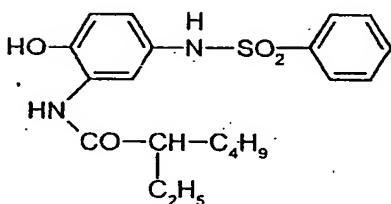


16

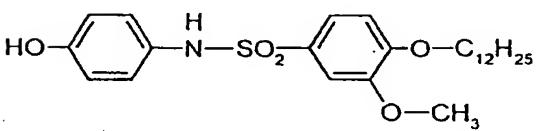
II-2



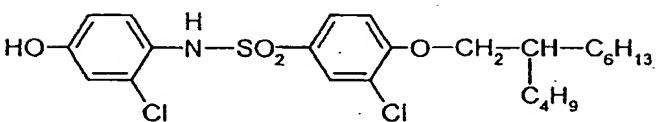
II-3



II-4



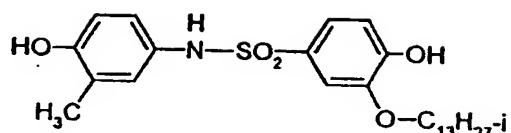
II-5



【0028】

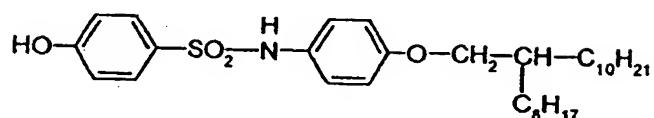
【化11】

II-6

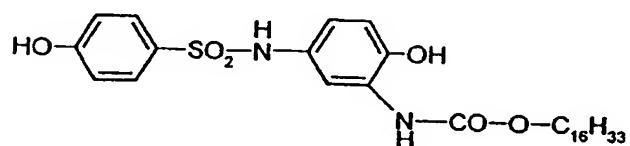


(異性体混合物)

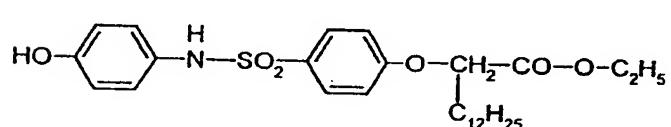
II-7



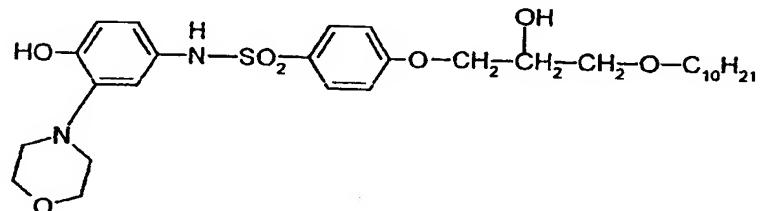
II-8



II-9



II-10

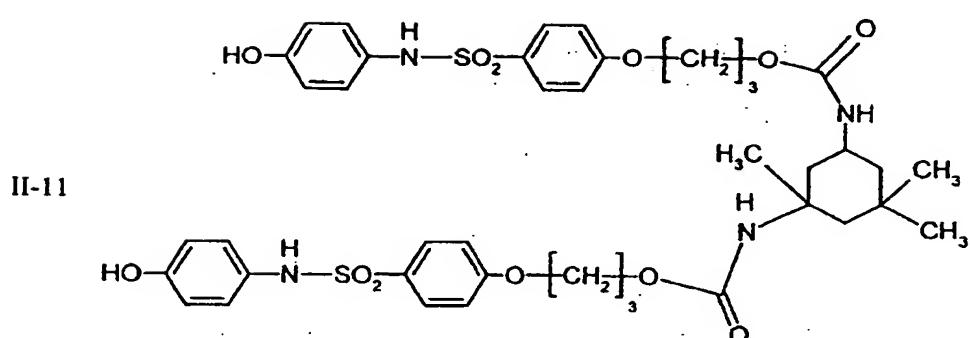


【0029】

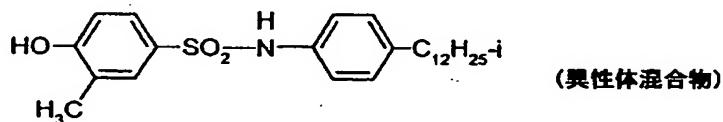
【化12】

19

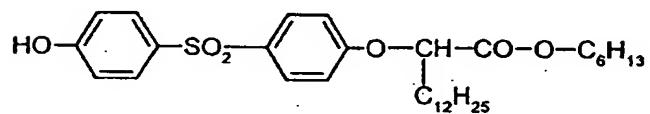
20



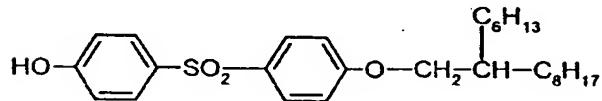
II-12



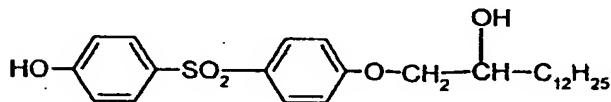
II-13



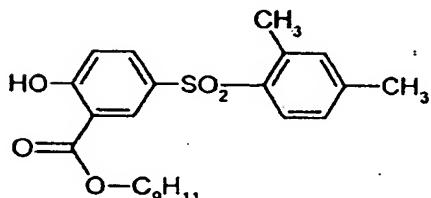
II-14



II-15



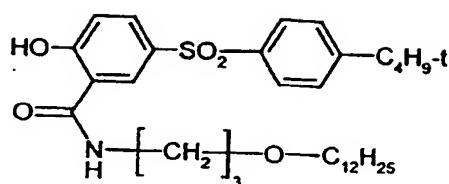
II-16



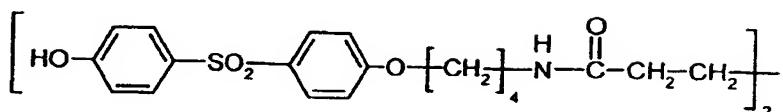
【0030】

【化13】

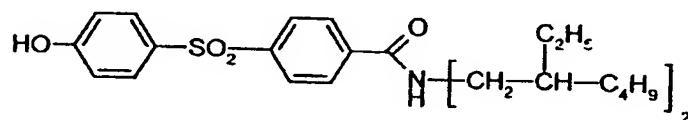
II-17



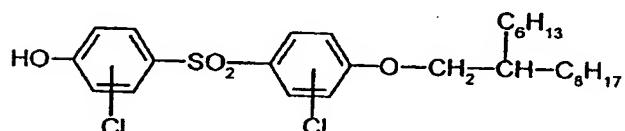
II-18



II-19

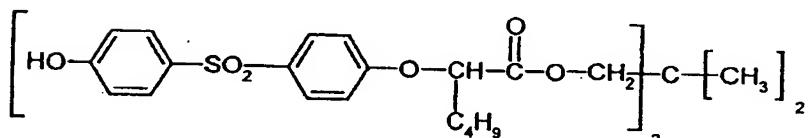


II-20

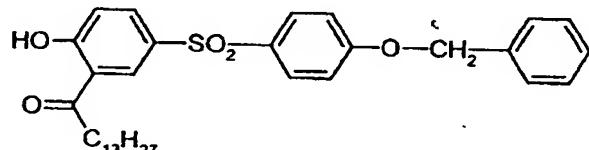


(異性体混合物)

II-21



II-22



本発明に従う式(I)及び(II)の化合物は写真材料において通常の量で用いることができる。式(I)の化合物は好ましくは写真材料のm<sup>2</sup>当たり20~2000mg、特に写真材料のm<sup>2</sup>当たり50~500mgの割合で用いられる。式(II)の化合物は好ましくは式(I)の化合物に対して20:1~1:10の重量比、特に10:1~1:5の重量比そして特に好ましくは5:1~1:2の重量比で用いられる。

【0031】本発明に従う式(I)及び(II)の化合物は好ましくは赤一増感ハロゲン化銀乳剤層中であるいは赤一増感ハロゲン化銀乳剤層に直接隣接して用いられる。式(I)及び(II)の化合物は特に同じ層中で用

40

いられる。

【0032】カラー写真材料の例は、カラーネガティブフィルム、カラー反転フィルム、カラーポジティブフィルム、カラー写真印画紙、カラー反転写真印画紙、色素拡散転写法又は銀色素漂白法のための感色性材料である。概観はResearch Disclosure 37038(1995)及びResearch Disclosure 38957(1996)に示されている。

50

【0033】写真材料は支持体を含み、その上に少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層が適用される。支持体として、薄いフィルム及びシートが特に適してい

る。支持体材料ならびにその前面及び裏面に適用される補助層の概観は Research Disclosure 37254, part 1 (1995), page 285 及び Research Disclosure 38957, part XV (1996), page 627 に示されている。

【0034】カラー写真材料は通常少なくとも1つの赤一感性、少なくとも1つの緑一感性及び少なくとも1つの青一感性ハロゲン化銀乳剤層を場合により中間層及び保護層と一緒に含有する。

【0035】写真材料の型に依存して、これらの層を種々に配置することができる。これを最も重要な製品に関して示す：カラーネガティブフィルム及びカラー反転フィルムなどのカラー写真フィルムは、支持体上に、2又は3つの赤一感性、シアーカプリングハロゲン化銀乳剤層、2又は3つの緑一感性、マゼンターカプリングハロゲン化銀乳剤層及び2又は3つの青一感性、イエローーカプリングハロゲン化銀乳剤層を、示した順序で有する。同じ分光感度の層はそれらの写真感度に関して異なり、ここでより低感度の細分層が一般により高感度の細分層より支持体に近く配置される。

【0036】青光がその下の層に達するのを防ぐイエローーフィルター層が通常緑一感性及び青一感性層の間に配置される。

【0037】種々の層配置に関する可能な選択肢及び写真性へのその影響は、J. Inf. Rec. Mat. s., 1994, volume 22, pages 183-193 及び Research Disclosure 38957, part XI (1996), page 624 に記載されている。

【0038】普通カラー写真フィルムより実質的に感光度が低いカラー写真印画紙は、通常、支持体上に1つの青一感性、イエローーカプリングハロゲン化銀乳剤層、1つの緑一感性、マゼンターカプリングハロゲン化銀乳剤層及び1つの赤一感性、シアーカプリングハロゲン化銀乳剤層を、示した順序で有し；イエローーフィルター層は省略することができる。

【0039】感光層の数及び配置を変え、特別の結果を得ることができる。例えば、すべての高感度層を1つの層のパッケージにまとめ、すべての低感度層を別の層のパッケージにまとめて感度を向上させることができる (DE-A-2530645)。

【0040】写真乳剤層の実質的成分は結合剤、ハロゲン化銀粒子及びカラーカプラーである。

【0041】適した結合剤の詳細は Research Disclosure 37254, part 2 (1995), page 286 及び Research Disclosure 38957, part II. A (1996), page 598 に見いだすことができる。

【0042】適したハロゲン化銀乳剤、それらの製造、熟成、安定化及び、適した分光増感剤を含む分光増感の詳細は、Research Disclosure 37254, part 3 (1995), page 286, Research Disclosure 37038, part XV (1995), page 89 及び Research Disclosure 38957, part V. A (1996), page 603 に見いだすことができる。

【0043】カメラ感度を有する写真材料は、通常、臭化ヨウ化銀乳剤を含み、それは場合により小さい割合の塩化銀も含むことができる。写真プリント材料は80重量%までのAgBrを有する塩化臭化銀乳剤又は9.5モル%より多いAgClを有する塩化臭化銀乳剤を含有する。

【0044】カラーカプラーに関する詳細は Research Disclosure 37254, part 4 (1995), page 288, Research Disclosure 37038, part II (1995), page 80 及び Research Disclosure 38957, part X. B (1996), page 616 に見いだすことができる。カプラー及び現像薬酸化生成物から生成する色素の極大吸収は、好ましくは以下の領域内にある：イエローーカプラー 430~460 nm、マゼンタカプラー 540~560 nm、シアーカプラー 630~700 nm。

【0045】カラー写真フィルムにおいて感度、粒状性、鮮鋭度及び色分解を向上させるために、現像薬酸化生成物と反応すると写真的に活性な化合物を放出する化合物、例えば現像阻害剤を脱離させるDIRカプラーが多くの場合に用いられる。

【0046】そのような化合物、特にカプラーに関する詳細は Research Disclosure 37254, part 5 (1995), page 290, Research Disclosure 37038, part XIV (1995), page 86 及び Research Disclosure 38957, part X. C (1996), page 618 に見いだすことができる。

【0047】普通疎水性であるカラーカプラーならびに層の他の疎水性成分は、通常、高一沸点有機溶媒に溶解又は分散される。次いでこれらの溶液又は分散液は結合剤水溶液（通常ゼラチン溶液）中に乳化され、層が乾燥されると微滴（直径が0.05~0.8 μm）として層に存在する。

【0048】適した高一沸点有機溶媒、写真材料の層中のその導入の方法ならびに写真層中の化学化合物の導入のためのさらに別の方法は、Research Disclosure 37254, part 6 (1995), page 292 に見いだすことができる。

【0049】一般に異なる分光感度の層の間に置かれる非一感光性中間層は、現像薬酸化生成物が1つの感光層から異なる分光増感を有する他の感光層中に望ましくない拡散をするのを妨げる薬剤を含有することができる。

【0050】適した化合物（ホワイトカプラー、掃去剤又はDOP掃去剤）はResearch Disclosure 37254, part 7 (1995), page 292、Research Disclosure 37038, part III (1995), page 84及びResearch Disclosure 38957, part X, D (1996), page 621以下に見いだすことができる。

【0051】写真材料はUV光吸収化合物、光学的増白剤、スペーサー、フィルター色素、ホルマリン掃去剤、光安定剤、酸化防止剤、D<sub>min</sub>色素、可塑剤（ラテックス）、殺生物剤ならびにカプラー及び色素の安定化を向上させるため、カラーカブリを減少させるため及び黄変を減少させるための添加剤ならびに他も含むことができる。適した化合物はResearch Disclosure 37254, part 8 (1995), page 292、Research Disclosure 37038, part IV, V, VI, VII, X, XI及びXIII (1995), page 84以下ならびにResearch Disclosure 38957, part VI, VII, IX及びX (1996), pages 607及び610以下に見いだすことができる。

【0052】カラー写真材料の層は通常硬膜される、すなわち用いられる結合剤、好ましくはゼラチンが適した化学的方により架橋される。

【0053】適した硬膜剤物質はResearch Disclosure 37254, part 9 (1995), page 294、Research Disclosure 37038, part XII (1995), page 86及びResearch Disclosure 38957, part X, D (1996), page 621以下に見いだすことができる。

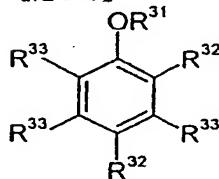
closure 38957, part II, B (1996), page 599に見いだすことができる。

【0054】画像を用いて露光されると、カラー写真材料はそれらの性質に依存する種々の方法を用いて処理される。処理法及び必要な化学品に関する詳細はResearch Disclosure 37254, part 10 (1995), page 294、Research Disclosure 37038, part XVI~XXIII (1995), page 95以下及びResearch Disclosure 38957, part XVIII, XIX及びXX (1996), pages 630以下に典型的材料と共に開示されている。

【0055】好適には式 (III) の化合物が色素安定剤として用いられる。

【0056】

【化14】



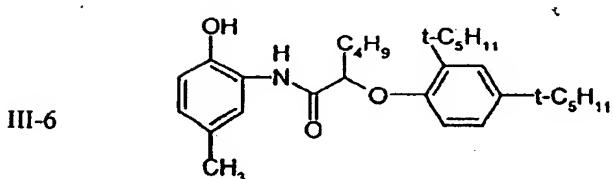
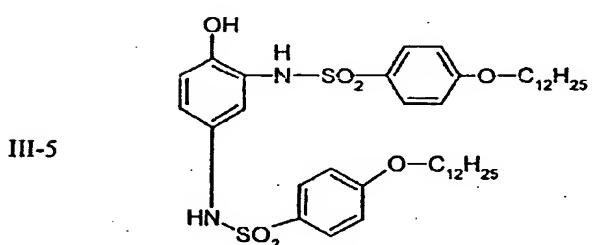
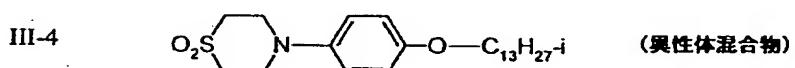
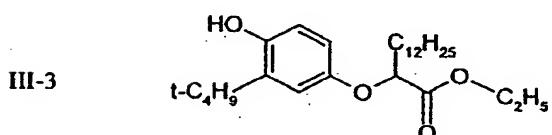
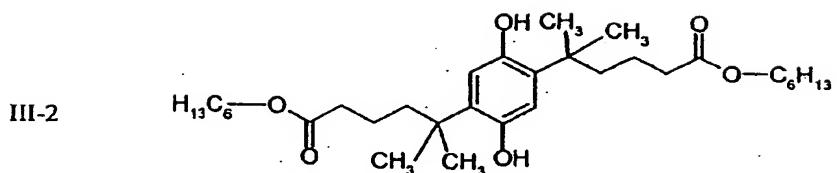
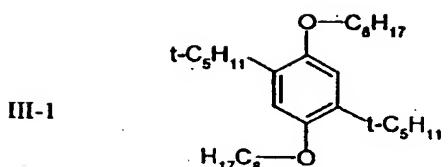
(III)

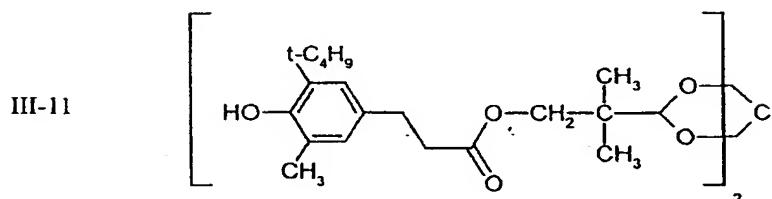
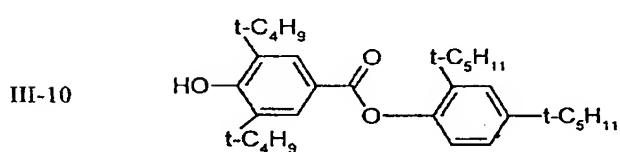
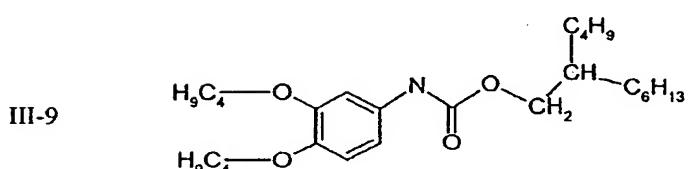
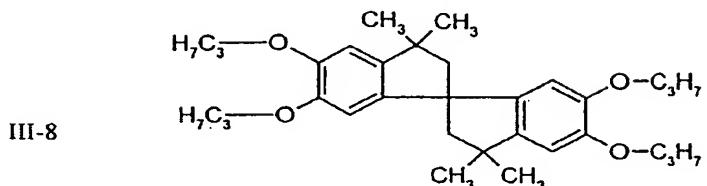
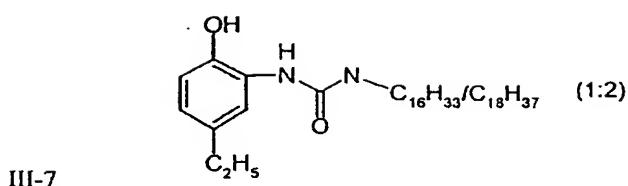
式中、R<sup>31</sup>はH、アルキル、アルケニル、アリール又はアシルを示し、R<sup>32</sup>はH、アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルアミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、ヒドロキシ又はヘタリールを示し、R<sup>33</sup>はH、アルキル、アルケニル、アリール、アシル又は塩素を示し、ここで2つもしくはそれより多い残基R<sup>32</sup>及びR<sup>33</sup>は同一であるか又は異なっていることができる。

【0057】式 (III) の化合物の典型的な例は次のとおりである。

【0058】

【化15】





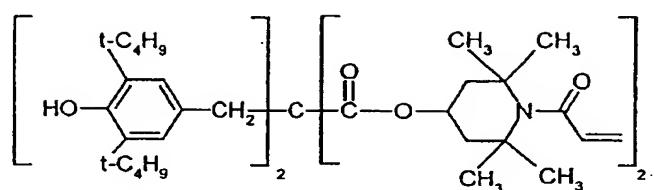
【0060】

【化17】

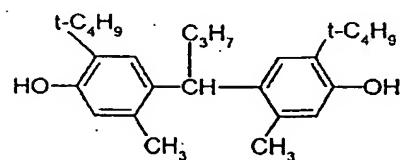
31

32

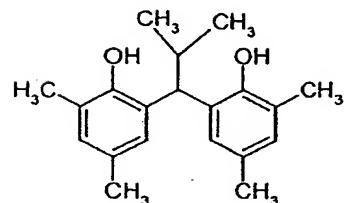
III-12



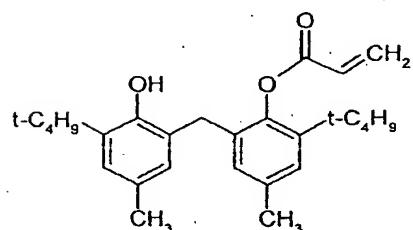
III-13



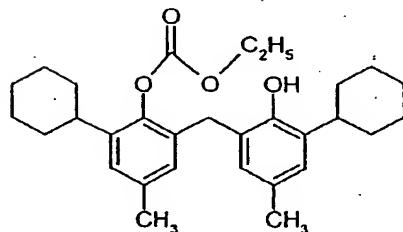
III-14



III-15



III-16



【006.1】

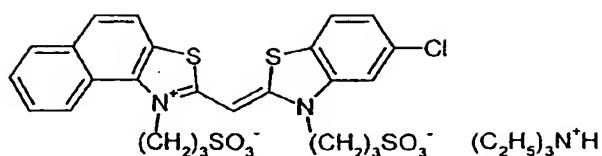
【化18】



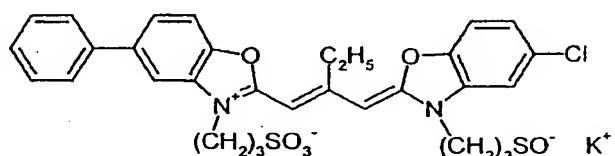
0. 12 g のトリクレシルホスフェート (T C P)  
 層4 : (緑-感性層)  
 0. 26 g のA g N O<sub>3</sub> ならびに  
 0. 70 mg の緑安定剤G S - 1  
 0. 50 mg の安定剤S T - 2  
 0. 77 g のゼラチン  
 0. 24 g のマゼンタカブラーM - 1  
 0. 20 g の画像安定剤B S T - 2  
 0. 09 g の画像安定剤B S T - 3  
 0. 24 g のタル酸ジブチル (D B P)  
 0. 24 g のイソテトラデカノール  
 から調製される緑-増感ハロゲン化銀乳剤 (99. 5モル% 塩化物、0. 5モル% 臭化物、平均粒径0. 47 μm)  
 層5 : (UV保護層)  
 0. 95 g のゼラチン  
 0. 50 g のUV吸収剤U V - 1  
 0. 03 g のD O P 掃去剤E F - 1  
 0. 03 g のD O P 掃去剤E F - 2  
 0. 15 g のオイルフォーマーO F - 2  
 0. 15 g のT C P  
 層6 : (赤-感性層)  
 0. 30 g のA g N O<sub>3</sub> ならびに

0. 03 mg の赤増感剤R S - 1  
 0. 60 mg の安定剤S T - 3  
 1. 00 g のゼラチン  
 0. 35 g のシアンカブラーC - 1  
 0. 70 g のアジピン酸ジブチル  
 から調製される赤-増感ハロゲン化銀乳剤 (99. 5モル% 塩化物、0. 5モル% 臭化物、平均粒径0. 5 μm)  
 層7 : (UV保護層)  
 0. 30 g のゼラチン  
 0. 20 g のUV吸収剤U V - 2  
 0. 10 g のオイルフォーマーO F - 3  
 層8 : (保護層)  
 0. 90 g のゼラチン  
 0. 05 g の光学的増白剤W T - 1  
 0. 07 g の媒染剤 (ポリビニルピロリドン)  
 1. 20 mg のシリコーン油  
 2. 50 mg のスペーサー (ポリメチルメタクリレート、平均粒度0. 8 μm)  
 0. 30 g の硬膜剤H - 1  
 層構造1で用いられる化合物:  
 【0063】  
 【化19】

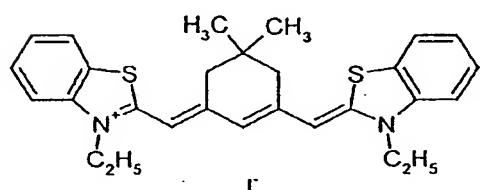
BS-1



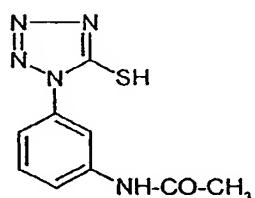
GS-1



RS-1



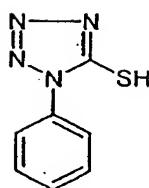
ST-1



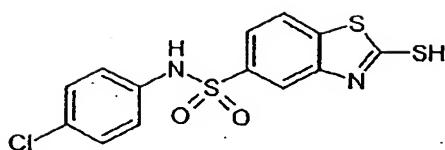
【0064】

【化20】

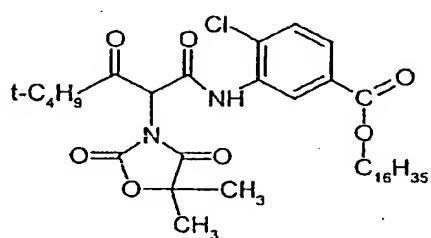
ST-2



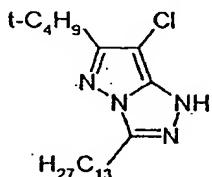
ST-3



Y-1



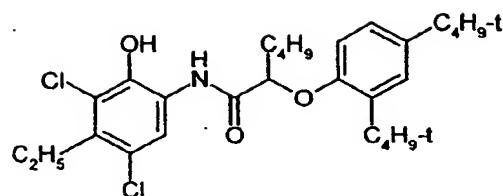
M-1



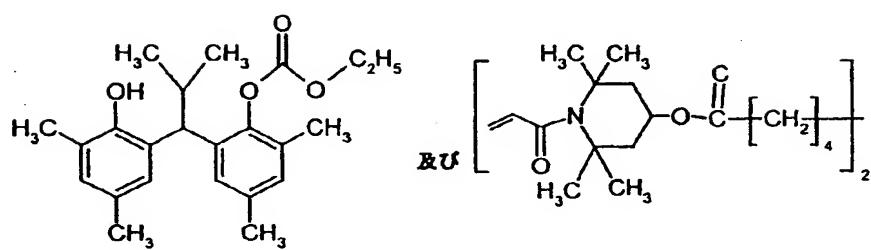
【0065】

【化21】

C-1

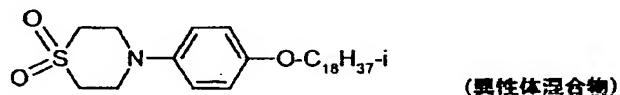


BST-1



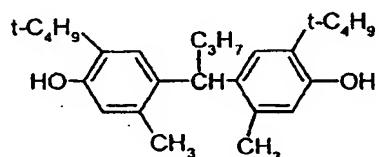
の1:1混合物

BST-2



(異性体混合物)

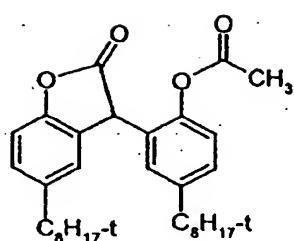
BST-3



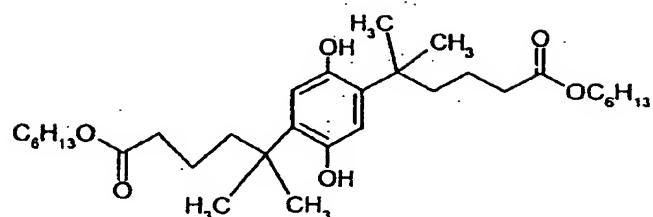
【0066】

【化22】

## EF-1



## EF-2



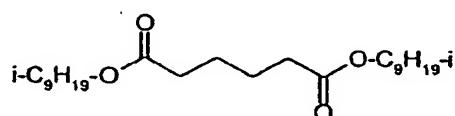
## OF-1

HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COOH,  $\eta$  (20°C): 4000-5000 mPa·s

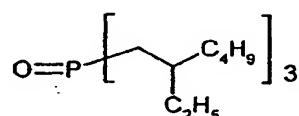
HO-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH 及び C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-i から製造されるポリエステル

$n_D$  (20°C): 1.464-1.467

## OF-2



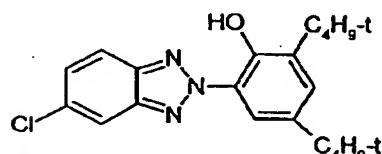
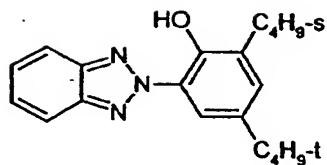
## OF-3



【0067】

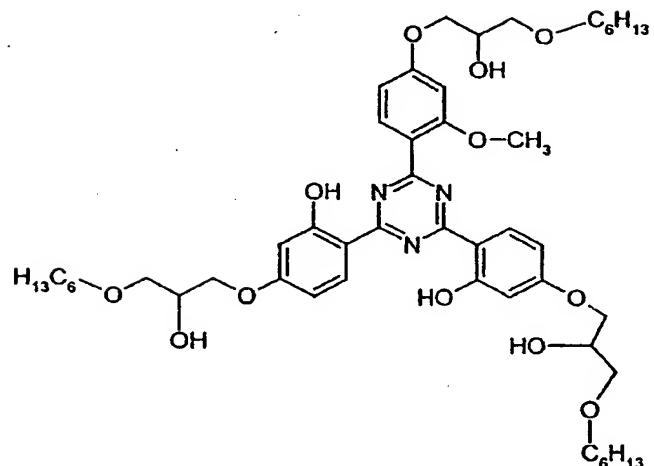
【化23】

UV-1



9:1の重量比における

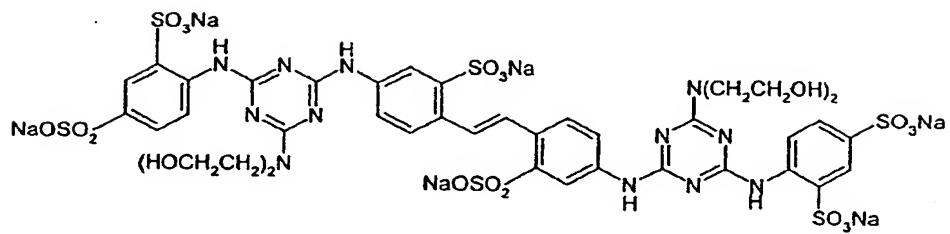
UV-2



及び

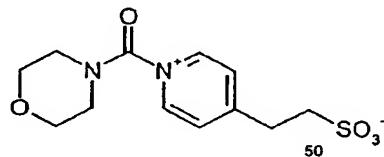
【0068】

WT-1



【化24】

H-1



## 層構造2~10

層構造2~10は層構造及び組成に関して層構造1に対応しており、層6におけるシアンカプラーC-1及びTCPが表1に記載する物質で置き換えられていることのみで異なっている。試料4、9及び10の場合、さらに

## a) カラー現像液-45秒-35℃

テトラエチレングリコール	20.0 g
N, N-ジエチルヒドロキシルアミン	2.0 g
N, N-ビス-(2-スルホエチル)ヒドロキシルアミン、 二ナトリウム塩	2.0 g
N-エチル-N-(2-メタンスルホニアミドエチル)- 4-アミノ-3-メチルベンゼンサルフェート	5.0 g
亜硫酸カリウム	0.2 g
炭酸カリウム	30.0 g
ヒドロキシエタンジホスホン酸	0.2 g
ポリ無水マレイン酸	2.5 g
光学的増白剤(4, 4'-ジアミノスチルベン スルホン酸誘導体)	2.0 g
臭化カリウム	0.02 g

水を用いて1000mLに補足; KOH又はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いてpHを10.2に調整。

## b) 漂白/定着浴-45秒-35℃

チオ硫酸アンモニウム	75.0 g
亜硫酸水素ナトリウム	13.5 g
エチレンジアミン四酢酸(鉄/アンモニウム塩)	45.0 g

水を用いて1000mLに補足; アンモニア(25重量%)又は酢酸を用いてpHを6.0に調整。

## c) 水洗-90秒-33℃

## d) 乾燥

次いで最大濃度(D<sub>max</sub>)及び階調(γ)を測定した  
(表2)。D<sub>cyan</sub>=1.0におけるパーセンテージマゼンタ濃度(N<sub>d magenta</sub>)及び吸収極大(λ<sub>max</sub>)も決定した(表2)。

【0070】試料をさらに昼光-標準化キセノンランプからの10・10<sup>6</sup>ルクス・時の光に露出した。1.0

表1  
(C=比較; I=本発明に従う)

層構造	カプラー		オイルフォーマー	
	化合物	mg/m <sup>2</sup>		mg/m <sup>2</sup>
1 (C)	C-1	350	TCP	700
2 (C)	I-8	300	TCP	600
3 (C)	I-8	300	V-1/TCP	400/200
4 (C)	I-3	300	V-2	600
5 (I)	I-8	300	II-1/TCP	400/200
6 (I)	I-8	300	II-7	600
7 (I)	I-8	300	II-13	600
8 (I)	I-8	300	II-14	600
9 (I)	I-3	300	II-13	600
10 (I)	I-3	300	II-19/TCP	400/200

銀適用比を0.30g/m<sup>2</sup>に減少させた。

【0069】カラーフィルターを赤-感性層のみが露光されるような方法でビーム路中に置いて、ステップウェッジを介して試料を露光した。次いで下記の通りに処理を行った:

【0073】

表2

(C=比較:I=本発明に従う)

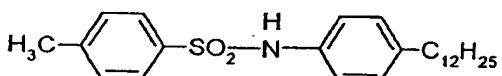
【表6】

層構造 番号	センシティメトリー		色再現		光安定剤	暗所保存 安定性
	D <sub>max</sub>	γ	λ <sub>max</sub> [nm]	Nd <sub>repro</sub> [%]		
1 (C)	2.50	3.71	660	26.5	-16	-46
2 (C)	2.55	3.47	650	31.7	-34	-42
3 (C)	2.58	3.66	654	27.2	-26	-35
4 (C)	2.61	3.64	652	30.0	-31	-39
5 (I)	2.55	3.70	659	23.4	-20	-31
6 (I)	2.58	3.68	658	24.2	-21	-29
7 (I)	2.65	3.75	659	23.3	-17	-30
8 (I)	2.59	3.72	660	22.8	-19	-32
9 (I)	2.68	3.88	661	21.9	-17	-28
10 (I)	2.60	3.69	659	23.9	-20	-30

比較化合物として以下を用いた。

【0074】

V-1



V-2

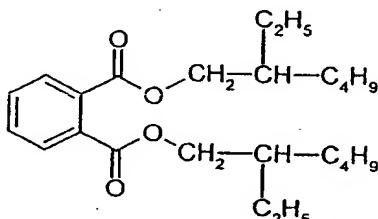


表2が示す通り、本発明に従うカプラー(I)を使用するとC-1に対して向上した暗所保存安定性を有するシン画像を生ずる。

【0075】しかしながらその場合、色再現及び光安定

【化25】

性は不満足である。本発明に従う式(II)の化合物を同時に用いて初めて、C-1に対して明白に向上してさえいる色再現と一緒に満足できる光安定性が達成される。

フロントページの続き

(72)発明者 ギュンター・ヘリング  
ドイツ51519オーデンタール・インデアヒ  
ルトシヤイト16

(72)発明者 ハインツ・ビーゼン  
ドイツ53881オイスキルヘン・キーゼルベ  
ーク16